

# LAMINATED FILM

**Patent number:** JP4014440 (A)  
**Publication date:** 1992-01-20  
**Inventor(s):** TANAKA YOSHIO; DEGUCHI YUKICHI; OSHIMA KATSUNORI +  
**Applicant(s):** TORAY INDUSTRIES +  
**Classification:**  
- international: *B32B15/08; B32B9/00; C23C14/06; C23C14/08; B32B15/08; B32B9/00; C23C14/06; C23C14/08; (IPC1-7): B32B9/00*  
- european:  
**Application number:** JP19900117943 19900507  
**Priority number(s):** JP19900117943 19900507

## Abstract of JP 4014440 (A)

**PURPOSE:**To improve flexible, gas-barrier and wear-resisting characteristics by a method wherein a metal oxide layer is first formed directly on at least one side of a plastic film substrate and then an organic ultra-thin film layer and a metal or metal oxide layer are formed, these layers being built up in that order at least once. **CONSTITUTION:**A laminated layer is formed on plastic film fed from its roll by building up thereon a metal oxide layer, an organic ultra-thin film layer and a metal or metal oxide layer in that order. More specifically, the metal oxide layer consisting of Al, Si, T:Mg, Ir, Zr and Sn is formed in direct contact with at least one side of the plastic film substrate in a vacuum tank, the plastic film is drawn out therefrom into the air without winding, an organic ultra-thin film layer is then formed on the metal oxide layer and the plastic film is thereafter fed back into the same or other vacuum tank to form a metal or metal oxide layer thereon. In a case where all the laminating operations are conducted in the vacuum tank continuously at one time, first the metal oxide layer in contact with the plastic film and then the metal or metal oxide layer to be laid on the organic ultra-thin film layer are formed and this film layer is finally formed. The metal or metal oxide side of the laminated film thus obtained is laminated with a resin sheet as required.

---

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-14440

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

B 32 B 9/00  
15/08  
C 23 C 14/06  
14/08

識別記号

A  
F

庁内整理番号

7639-4F  
7148-4F  
9046-4K  
9046-4K

⑬ 公開 平成4年(1992)1月20日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全9頁)

⑭ 発明の名称 積層フィルム

⑰ 特 願 平2-117943

⑱ 出 願 平2(1990)5月7日

⑲ 発 明 者 田 中 善 雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑲ 発 明 者 出 口 雄 吉 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑲ 発 明 者 大 島 桂 典 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

積層フィルム

## 2. 特許請求の範囲

- (1) プラスチックフィルムから成る基体の少なくとも一方の面に、直接接するように金属酸化物層が形成され、さらに、有機物超薄膜層とこれに接する金属もしくは金属酸化物層とが少なくとも1回以上、この順で積層された積層フィルム。
- (2) 金属層がAlからなり、金属酸化物層がAl、Si、Ti、Mg、In、ZnおよびSnからなる群れから選ばれた少なくとも一種の金属の金属酸化物より成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の積層フィルム。
- (3) 有機物超薄膜層が熱可塑性樹脂もしくは熱硬化性樹脂もしくは放射線硬化性樹脂より成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の積層フィルム。
- (4) 積層フィルムの金属もしくは金属酸化物層が積層された側に樹脂シートを押しラミネートも

しくはドライラミネートしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の積層フィルム。

(5) 積層フィルムの少なくとも一方の面に、ヒートシール可能な熱可塑性接着層が積層されてなる、特許請求の範囲第1項もしくは第4項記載の積層フィルム。

(6) プラスチックフィルムを巻き出してから金属酸化物層が形成され、さらに、有機物超薄膜層とこれに接する金属または金属酸化物層とがこの順で連続して、積層される事の特徴とする特許請求の範囲第1項記載の積層フィルム。

(7) 真空槽内でプラスチックフィルムから成る基体の少なくとも一方の面に、直接接するように金属酸化物層を形成し、巻き取ることなく大気中に引き出し、次いで、有機物超薄膜層を形成した後、再び、同一または別の真空槽で金属もしくは金属酸化物層を形成する特許請求の範囲第6項記載の積層フィルム。

(8) プラスチックフィルムを巻き出してから金属酸化物層が形成され、さらに、有機物超薄膜層と

これに接する金属もしくは金属酸化物層とが、全て真空槽内で形成されることを特徴とする特許請求の範囲第 6 項記載の積層フィルム。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、積層フィルムに関する。更に詳しくは、水蒸気や酸素等の気体の透過率が極めて小さい、ガスバリア性積層フィルムに関する。

#### [従来の技術]

従来、金属酸化物などを蒸着したガスバリア性フィルムとしては、酸化珪素や弗化マグネシウム、硫化亜鉛などを蒸着したもの（特公昭 53-12953、特開平 1-297237、特開昭 62-220457、特開昭 63-81039）、酸化スズなどをスパッタリングしたもの（特開昭 63-237940）、あるいはその積層フィルム（特開昭 63-265626）などが知られている。

#### [発明が解決しようとする課題]

しかし、かかる従来のガスバリア性フィルムに

は、次のような問題点があった。

酸化珪素や弗化マグネシウム、硫化亜鉛などを蒸着したものについては、

① 蒸着膜厚が薄いと、ガスバリア性が発現しない。ガスバリア性が優れたものを得ようとして、膜厚を厚くすると、可とう性がなくなり、亀裂や剥離が生ずる。

② 蒸着層にキズやピンホールがあると、極端にガスバリア性が低下する。特に、蒸着層が薄い場合は、摩擦や折曲げにより容易にキズやピンホールが発生し、ガスバリア性が低下する。

酸化スズなどをスパッタリングしたもの、それらを積層したものについては、

③ 酸化スズなどの単層膜では、レトルト処理や高温殺菌処理を行うとガスバリア性が低下し、これらの処理を必要とする食品包装用などには適さない。

④ それらを積層したものについてはフィルムのもみやひねりにより、ガスバリア層が破壊され、バリア性が低下する。また、レトルト処理や高温

殺菌処理を行うと接着層と酸化スズなどのガスバリア層との間で剥離が生ずる。

本発明者らは、可とう性があり、かつ、ガスバリア性と耐摩耗性に優れ、高温でもガスバリア性の低下がなく、もみやひねりに強いガスバリア性フィルムについて鋭意検討した結果、本発明に到達した。

#### [課題を解決するための手段]

即ち、本発明は、プラスチックフィルムから成る基体の少なくとも一方の面に、直接接するように金属酸化物層が形成され、さらに、有機物超薄膜層とこれに接する金属もしくは金属酸化物層とが少なくとも 1 回以上、この順で積層された積層フィルムを提供する。

本発明でいうプラスチックフィルムからなる基体とは、有機重合体を熔融または、溶解押出しし、必要に応じて長手方向および／または幅方向に延伸したものである。有機重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレ

ン-2,6-ナフタレートなどのポリエステル、ナイロン 6、ナイロン 12 などのポリアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、テトラフルオロエチレン、1 塩化 3 弗化エチレン、弗素化エチレンプロピレン共重合体などがあげられる。

また、これらの共重合体や、他の有機重合体との共重合体であっても良く、他の有機重合体を含むものであるとしても良い。これらの有機重合体に公知の添加剤、例えば、帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤などが添加されていても良い。

本発明のプラスチックフィルムの光線透過率は、包装内容物の視認性と美観のため重要であり、白色光線での全光線透過率が少なくとも 40% 以上、好ましくは、60% 以上、最も好ましくは、80

%以上であることが望ましい。着色剤など公知の添加剤は、この範囲内で添加されるのが良い。本発明のプラスチックフィルムは、金属酸化物層の形成に先立ち、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、粗面化処理などの表面処理が施されていても良い。

本発明のプラスチックフィルムの厚さは、特に制限を受けないが、包装材料としての適性から3～400 $\mu$ mの範囲が望ましい。機械的特性や可とう性の点では、更に好ましくは、5～200 $\mu$ mの範囲であることが望ましい。

かかるプラスチックフィルムから成る基体の少なくとも一方の面に、直接接するように金属酸化物層が形成され、さらに、有機物超薄膜層とこれに接する金属もしくは金属酸化物層とが少なくとも1回以上、この順で積層されガスバリア性積層フィルムが得られる。

本発明でいう、上記の基体に直接接するように形成された金属酸化物層とは、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZnO$ お

反応性蒸着の際のガス組成は、使用する金属材料や投入電力に応じて、適宜、選択されるが緻密な膜を得るためには、酸素100%のガスが好ましい。

また、スパッタリング法を用いる場合には金属を原料として基体には金属酸化物を形成する、いわゆる反応性マグネトロンスパッタリング法が好ましい。この場合の真空装置内の圧力は、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ トールの範囲が好ましい。最も好ましくは、 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ トールの範囲が望ましい。

真空蒸着法やスパッタリング法により形成される金属酸化物層としては、 $Al$ 、 $Si$ 、 $Ti$ 、 $In$ 、 $Mg$ 、 $Zn$ および $Sn$ から選ばれた少なくとも一種の金属の金属酸化物であって、金属酸化物にあっては化学量論的な酸化物であることが好ましいが、金属原子に対して酸素原子が少なかったり、過剰であったりする、非化学量論的な酸化物や、未酸化の金属原子が少量含まれていても良い。

金属酸化物層中には、上記の金属原子以外の元

および $SnO_2$ を真空中で真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などの手法を用い、プラスチックフィルム基体上に形成したものである。

また、金属酸化物以外の金属化合物層、例えば、 $MgF_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $CaSO_4$ 、 $BaSO_4$ などであってもよい。

なかでも、プラスチックフィルムを基体として用いた本発明の場合には、真空蒸着法が膜の形成速度が早い点で有利である。また、 $Al$ や $Si$ 、 $Ti$ 、 $In$ 、 $Mg$ 、 $Zn$ 、 $Sn$ 、などの金属を使用し、酸素を含んだ反応性ガスを導入して金属酸化物層を形成する、いわゆる反応性蒸着法が望ましい。反応性蒸着の際の真空装置内の圧力は、金属酸化物層の透明性やガスバリア性に大きく影響することが、本発明により明らかとなっており、好ましくは、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ トール、更に好ましくは、 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$ トール、最も好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ トールの範囲が望ましい。

素、例えば、 $Fe$ 、 $Sb$ 、 $C$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Cu$ 、 $Zr$ 、 $Ni$ 、などが微量含まれていても良い。

金属酸化物層の厚さとしては、ガスバリア性および可とう性などの点で、30～2000 $\text{\AA}$ の範囲が好ましい。厚さが薄いと、ガスバリア性が悪くなり、30 $\text{\AA}$ 未満では、ガスバリア性、特に、酸素バリア性が十分でなく、厚さが厚いと、可とう性が悪くなり、特に、2000 $\text{\AA}$ を越えると折曲げなどにより、割れや、剥離が生じやすくなる。更に好ましくは、50～1000 $\text{\AA}$ であり、特に好ましくは、70 $\text{\AA}$ ～500 $\text{\AA}$ であり、最も好ましくは、100 $\text{\AA}$ ～300 $\text{\AA}$ であることが望ましい。

このようにして金属酸化物層を真空蒸着やスパッタリング法により形成しただけでは、透明性やガスバリア性は優れているが、金属酸化物層が極めて薄いこともあって、摩擦、摩耗や折曲げによってキズやピンホールが発生し、著しくガスバリア性が低下する。

この問題を解決するため、本発明では、次いで、

金属酸化物層の上に熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂および放射線硬化性樹脂より成る有機物超薄膜層を積層し、さらにその上に金属もしくは金属酸化物層を積層してガスバリア性積層フィルムとする。そして、必要に応じて、さらに、有機物超薄膜層／金属もしくは金属酸化物層をこの順で積層してもよい。

このように、基体に直接接するように形成された金属酸化物層に加えて、金属もしくは金属酸化物の透明ガスバリア層が、有機物超薄膜層を介して1層以上積層されることにより、キズやピンホールの発生を著しく低減できる。

ここで、金属層とは、アルミニウムを真空蒸着法やスパッタリング法により、好ましくは30～2000Å、より好ましくは50～1000Å、最も好ましくは100～700Åの厚みに形成したものである。また、金属酸化物層とは、前記の金属酸化物層と同様のものが用いられる。

熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂もしくは放射線硬化性樹脂より成る有機物超薄膜層としては、熱可

塑性樹脂として代表的なものは、飽和・不飽和のポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂などがあげられる。その中でも、ガラス転移温度50℃以上の熱可塑性樹脂が好ましい。熱硬化性樹脂として代表的なものはウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などがあげられる。また、放射線硬化性樹脂としては紫外線硬化型のエポキシアクリレートや電子線硬化型のポリエステルアクリレートなどがあげられる。また、有機物超薄膜層としてはこれらの混合物や積層物などであってもよいが、必ずしもこれらには限定されない。中でも、ガラス転移温度50℃以上のポリエステル樹脂、イソシアネート硬化タイプポリエステル樹脂、アクリル系紫外線硬化性樹脂が接着力および、ガスバリア性の点で好ましく、最も好ましくは、ガラス転移温度80℃以上のポリエステル樹脂が望ましい。

有機物超薄膜層の厚みとしては、0.01～4μmの範囲であることが、接着力およびピンホール性の点で好ましく、更に好ましくは、0.05

～2μmの範囲であり、最も好ましくは、0.1～1μmの範囲であることが望ましい。

有機物超薄膜層の厚みが、0.05～2μmの範囲にある場合は、下層の金属酸化物層にピンホールや微細な亀裂があっても、有機物超薄膜層を形成し、さらに上層に金属もしくは金属酸化物層を積層したとき、ピンホールの発生が極めて少なく、優れたガスバリア性と強固な接着性を発揮できる。また、有機物超薄膜層に、ガラス転移温度80℃以上のポリエステル樹脂を用いた場合にはこの効果が特に大きく有効である。

なお、本発明の積層フィルムは、金属酸化物層あるいは有機物超薄膜層がそれぞれ複数積層されるときは、それぞれの金属酸化物層あるいは有機物超薄膜層の組成または厚みなどは同一でも異なってもよい。

プラスチックフィルムを巻き出してから金属酸化物層が形成され、さらに、有機物超薄膜層とこれに接する金属または金属酸化物層とをこの順で連続して積層する方法としては、真空槽内でプラ

スチックフィルムから成る基体の少なくとも一方の面に、直接接するように前記の真空蒸着法、あるいは、スパッタリング法により金属酸化物層を形成し、巻き取ることなく大気中に引き出し、次いで、グラビアコーティング法、リバースコーティング法あるいはスリットダイコーティング法などにより、上記の有機物超薄膜層を金属酸化物層上に形成した後、再び、前記真空槽と同一または別の真空槽に導き、真空蒸着法、あるいは、スパッタリング法により金属もしくは金属酸化物層を形成して積層フィルムとする、エアーツウエアー真空蒸着機、印刷機、エアーツウエアー真空蒸着機をこの順に利用する方法が膜形成速度が速く、食品包装用などの汎用用途としてのガスバリア積層フィルム形成に有効である。

また、プラスチックフィルムを巻き出してから金属酸化物層が形成され、さらに、有機物超薄膜層とこれに接する金属もしくは金属酸化物層とを、途中で大気中に引き出すことなく全て真空槽内で連続して一度に形成する方法として、プラスチック

クフィルムに接する 1 層目の金属酸化物層と、有機物超薄膜層上の金属もしくは金属酸化物層とを前記の真空蒸着法、あるいは、スパッタリング法により形成し、有機物超薄膜層はポリマーの真空蒸着法、あるいは、ガス状の低分子有機物をフィルム上に噴射しながら放射線照射を行い、有機物超薄膜層を形成する。

こうして得られたガスバリア性積層フィルムは必要に応じて、金属もしくは金属酸化物層が積層された側に樹脂シートとドライラミネートもしくは押出しラミネートされる。ドライラミネートもしくは押出しラミネートされる樹脂シートの代表的な例としては、次のようなものがあげられる。ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどのポリエステル、ナイロン 6、ナイロン 12 などのポリアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルフォン、ポリ

エーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイドやテトラフルオロエチレン、1 塩化 3 弗化エチレン、弗素化エチレンプロピレン共重合体などのフッ素フィルムがあげられるが、必ずしもこれらには限定されない。このうち、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリサルフォン、フッ素フィルムが望ましい。

ドライラミネートもしくは押出しラミネートされる樹脂シートの厚さは、用途に応じて選択されるが、食品包装用などでは 5 ～ 50  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましく、エレクトロルミネッセンス用の防湿フィルムなど電子部品の包装用としては 10 ～ 100  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましい。

これらのプラスチックフィルムをドライラミネートする方法はポリエステルやポリウレタンの接着剤を使用する公知の方法が採用でき、押出しラミネートの方法としては上記熱可塑性樹脂を溶融し、ガスバリア性積層フィルムとラミネートする公知の方法が採用できる。

こうして得られた透明ガスバリア性積層フィルムは必要に応じて、そのガスバリア性積層フィルムの少なくとも一方の面に、ヒートシール可能な熱可塑性接着層が積層される。

本発明でいうヒートシール可能な熱可塑性接着層とは、加熱及び加圧により接着が可能なプラスチック層を表し、その代表的な例として次のようなものがある。

ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体などのポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、アイオノマー、エチレン酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂などおよび、これらの共重合体や、これらの混合物などが上げられるが、必ずしもこれらには限定されない。このうち、ポリオレフィン、アイオノマー、エチレン酢酸ビニル共重合体が望ましい。

ヒートシール可能な熱可塑性接着層の厚さは用途に応じて選択されるが、接着力やガスバリア性の点で 1 ～ 200  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましく、さらに好ましくは 10 ～ 150  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは 2

0 ～ 100  $\mu\text{m}$  が望ましい。

ヒートシール可能な熱可塑性接着層を積層する方法としては、熱可塑性接着層の成分を有機溶剤に溶解してコーティングする方法や、熱可塑性接着層の成分を溶融し押出しラミネートする方法、あるいはあらかじめ熱可塑性接着層のシートを製作し、これをドライラミネートする方法などの公知の方法が採用できる。

また、ヒートシール可能な熱可塑性接着層を積層する前に金属もしくは金属酸化物層面やプラスチックフィルム面にコロナ放電処理、プラズマ処理、電子線照射処理、易接着コーティング処理など公知の処理を行っても良い。

熱可塑性接着層のヒートシール温度は、使用する熱可塑性接着層の特性に合わせて適宜選択することができるが 80 ～ 180℃ の温度でヒートシールできるものであることが望ましい。

#### [用途]

本発明で得られるガスバリア性積層フィルムは、その優れたガスバリア性を利用して、食品、医薬

品、電子部品、機械部品などの包装材料として広く用いることができる。

特に、耐摩耗性やもみ・ひねりに強く、高温でのガスバリア性に優れることから、重量物の包装や高温での殺菌処理を行うレトルト包装、さらには、優れた水蒸気バリア性を有することから、E L (エレクトロルミネッセンス) の防湿包装などに適している。

#### [効果]

本発明のガスバリア性積層フィルムは、プラスチックフィルムから成る基体の少なくとも一方の面に、金属酸化物層が形成され、さらに、有機物超薄膜層とこれに接する金属もしくは金属酸化物層とが少なくとも1回以上、この順で積層されていることから、

- ① 可とう性を有し、もみ・ひねりによるバリア性の低下がない。
- ② ピンホールが少なく、かつ高温でのガスバリア性に優れる。
- ③ 連続積層処理が可能で膜形成速度が速く、食

佐藤鉄工所製オートクレーブを用いて、120℃の水蒸気中で、30分間フィルムを熱処理した後、(ロ)、(ハ)と同様にして、水蒸気および酸素透過率を測定した。

#### (ホ) 耐摩耗性

ガスバリア性積層フィルムの金属酸化物が積層された面を大栄科学精機(株)製学振型摩耗試験機を用いて、200g/cm<sup>2</sup>の加重で10回摩耗した後、(ロ)、(ハ)と同様にして、水蒸気および酸素透過率を測定した。

#### (ヘ) ピンホールテスト

金属酸化物層側にドライラミネート接着剤(東洋モートン社製アドコートAD-578)を介して、50μの未延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートした。このものを、10cm×6cmの大きさに2枚切り出し、この2枚のフィルムの間に8cm×4cmの大きさの清浄な銅を真空蒸着したプラスチックフィルムをラミネータを用いて熱圧着し、密閉した。この試料を硫化水素ガスを充填したデシケータに72時間放置し、2

品包装などの汎用用途に適する。

等の効果を有する。

#### [実施例]

以下、実施例について説明する。

本発明における特性の測定には、次の方法を用いた。

#### (イ) 光線透過率

日立製作所(株)製広帯域自記分光光度計323型にて、分光光線透過率を測定し、波長550nmでの透過率を光線透過率とした。

#### (ロ) 水蒸気透過率

ハネウエル社製水蒸気透過率測定装置W825を用いて、40℃100%RHの条件にて、測定した。

#### (ハ) 酸素透過率

ASTM D-3985に準じて、モダンコントロール社製酸素透過率測定装置OX-TRAN 100を用いて、25℃0%RHの条件にて測定した。

#### (ニ) 耐レトルト性

枚の透明ガスバリア性積層フィルムの内部に密閉された銅蒸着フィルム面1cm<sup>2</sup>当たりの腐蝕点の数をピンホールの数とした。

#### (ト) もみテスト

ガスバリア性積層フィルムをゲルボテスター(テスター産業(株)製)にセットし、室温でもみ・ひねりを10往復行った後、(ロ)、(ハ)と同様にして、水蒸気および酸素透過率を測定した。

#### 実施例1

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ50μm)を基体として、この上に反応性真空蒸着法により、酸化アルミニウムの膜を形成した。

真空蒸着はアルミニウム金属片(純度99.99%)を原料として、電子ビーム加熱型真空蒸着機で1×10<sup>-5</sup>トルまで真空排気した後、アルミニウムを加熱溶解しながら、酸素ガスを適量導入して、基体上に250Åの透明な酸化アルミニウム膜を形成した。

この上に共重合ポリエステル樹脂（東レ（株）製ケミットKS-303）とイソシアネート（住友バイエルウレタン社（製）スミジュールN-75）の溶液（固形分比100：10）をコーティング法により、乾燥後の厚みが0.5  $\mu\text{m}$ となるように塗布した。

さらにこの樹脂層上に反応性真空蒸着法により、下層の酸化アルミニウム膜と同条件で250 Åの透明な酸化アルミニウム膜を形成した。この透明ガスバリア性積層フィルムを実施例1とする。

#### 比較例 1

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ50  $\mu\text{m}$ ）を基体として、この上に反応性真空蒸着法により、酸化アルミニウムの膜を形成した。

真空蒸着はアルミニウム金属片（純度99.9%）を原料として、電子ビーム加熱型真空蒸着機で $1 \times 10^{-5}$ トールまで真空排気した後、アルミニウムを加熱溶解しながら、酸素ガスを適量導入して、基体上に250 Åの透明な酸化アルミ

ニウム膜を形成した。

この酸化アルミニウム膜層だけのフィルムを比較例1とする。

#### 実施例 2

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ50  $\mu\text{m}$ ）を基体として、この上に反応性スパッタリング法により、酸化インジウムの膜を形成した。

スパッタリングはインジウム金属板（純度99.9%）をターゲットとして、 $2 \times 10^{-4}$ トールに真空排気した後、アルゴン・酸素・窒素混合ガス（混合比67：30：3体積%）を導入し、直流電圧を印加して、基体上に200 Åの透明な酸化インジウム膜を形成した。

この上に共重合ポリエステル樹脂（東レ（株）製ケミットK-588溶液）をコーティング法により、乾燥後の厚みが0.3  $\mu\text{m}$ となるように塗布した。

さらにこの樹脂層上に反応性マグネトロンスパッタ法により、下層の酸化インジウム膜と同条件

で200 Åの透明な酸化インジウム膜を形成した。この透明ガスバリア性積層フィルムを実施例2とする。

#### 実施例 3

実施例2の共重合ポリエステル樹脂の替わりに紫外線硬化性塗料（大日本インキ（株）製ユニリックV-9005）をコーティング法により、乾燥後の厚みが0.5  $\mu\text{m}$ となるように塗布した後、紫外線照射装置で処理し有機物超薄膜層とした。

上層および下層の金属酸化物層は実施例2と全く同様にして、形成した。この透明ガスバリア性積層フィルムを実施例3とする。

#### 比較例 2

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ50  $\mu\text{m}$ ）を基体として、この上に反応性スパッタリング法により、酸化インジウムの膜を形成した。

スパッタリングはインジウム金属板（純度99.9%）をターゲットとして、 $2 \times 10^{-4}$ トールに真空排気した後、アルゴン・酸素・窒素混合ガス

（混合比67：30：3体積%）を導入し、直流電圧を印加して、基体上に200 Åの透明な酸化インジウム膜を形成した。この酸化インジウム膜層だけのフィルムを比較例2とする。

#### 実施例 4

厚さ20  $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製）にポリエステル系接着剤（東洋モートン（株）製アドコートAD-578）を3  $\mu\text{m}$ 厚み塗布した。このフィルムの接着剤層側と実施例2の透明ガスバリア性積層フィルムの金属酸化物層側をドライラミネートした。この透明ガスバリア性積層フィルムを実施例4とする。

#### 実施例 5

実施例4で作製した透明ガスバリア性積層フィルムの厚さ20  $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム側に反応性スパッタリング法で10 Åの酸化チタンの易接着層を形成した。続いて、この酸化チタンの易接着層側にエチレン酢酸ビニル共重合ポリマー（武田薬品（株）製デュミランC-1570）を厚さが50  $\mu\text{m}$ となるよう押出ラ



ミネート法により積層した。この透明ガスバリア性積層フィルムを実施例5とする。

#### 実施例6

エアーツウエアー抵抗加熱型真空蒸着装置に厚さ20 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製)をセットし、フィルムを搬送させながら、アルミニウム金属片(純度99.9%)を原料として、 $1 \times 10^{-4}$ トールの圧力でアルミニウムを加熱溶解し、酸素ガスを適量導入して、基体上に250Åの透明な酸化アルミニウム膜を形成した。次いで、このフィルムを巻き取ることなく、大気中に設置したグラビア印刷機で共重合ポリエステル樹脂(東レ(株)製ケミットK-588)を0.5 $\mu$ m厚みに塗工し、再度、エアーツウエアー抵抗加熱型真空蒸着装置にフィルムを巻き取ることなく導き入れ、アルミニウム金属片(純度99.9%)を原料として、 $1 \times 10^{-4}$ トールの圧力でアルミニウムを加熱溶解し、酸素ガスを適量導入して、基体上に250Åの透明な酸化アルミニウム膜を形成した後、フィル

導入し、 $2 \times 10^{-3}$ トールの圧力で、直流電圧を印加して、基体上に200Åの透明な酸化インジウム膜を形成した。この透明ガスバリア性積層フィルムを実施例7とする。

#### 比較例3

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ50 $\mu$ m)を基体として、この上に反応性スパッタリング法により、酸化スズの膜を形成した。

スパッタリングはスズの金属板(純度99.9%)をターゲットとして、 $2 \times 10^{-4}$ トールに真空排気した後、アルゴン・酸素・窒素混合ガス(混合比62:35:3体積%)を導入し、直流電圧を印加して、基体上に100Åの透明な酸化スズ膜を形成した。

次いで、スパッタフィルムの酸化スズが形成された側に、ウレタン系接着剤(武田薬品; ; タケラックA-315/タケネートA-50)を乾燥後の厚みが2 $\mu$ mとなるように塗布して、ドライラミネート法により、上記方法により得られたも

みを巻き取った。この透明ガスバリア性積層フィルムを実施例6とする。

#### 実施例7

マルチターゲット式マグネトロンスパッタ装置で、厚さ20 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製)を巻出側にセットし、フィルムを搬送させながら、第1層目の金属酸化物層として、インジウム金属板(純度99.9%)をターゲットに、アルゴン・酸素・窒素混合ガス(混合比67:30:3体積%)を導入し、 $2 \times 10^{-3}$ トールの圧力で、直流電圧を印加して、基体上に200Åの透明な酸化インジウム膜を形成した。次いで、アルゴンをキャリアガスにして、メトキシエチルアクリレートをフィルム上に噴射しながら日本電子(株)製イオンソースJIB-01PSを用いて電子線を照射して、0.2 $\mu$ mの有機超薄膜層を形成した。最後に第1層目の金属酸化物と同様にして、インジウム金属板(純度99.9%)をターゲットに、アルゴン・酸素・窒素混合ガス(混合比67:30:3体積%)を

う一枚の酸化スズスパッタフィルムの金属酸化物層が形成された面と接着して、透明ガスバリア性積層フィルムを作製した。

続いて、この透明ガスバリア性積層フィルムの一方の面にウレタン系接着剤(武田薬品; ; タケラックA-315/タケネートA-50)を乾燥後の厚みが2 $\mu$ mとなるように塗布して、ドライラミネート法により、厚さ50 $\mu$ mの未延伸ポリプロピレンフィルムを接着した。この透明ガスバリア性積層フィルムを比較例3とする。

実施例1~7、比較例1~3の特性の評価結果を表1および表2に示す。

表 1

	光線透過率 (%)	水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> day)	酸素透過率 (cc/m <sup>2</sup> day)	耐 摩 耗 性		ピンホール (個/cm <sup>2</sup> )	耐 レ ト ル ト 性	
				水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> day)	酸素透過率 (cc/m <sup>2</sup> day)		水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> day)	酸素透過率 (cc/m <sup>2</sup> day)
実施例 1	8.6	0.15	0.7	0.25	0.9	5	0.6	0.9
実施例 2	8.6	0.07	0.5	0.15	0.8	0	0.5	0.7
実施例 3	8.6	0.08	0.5	0.15	0.8	0	0.5	0.7
実施例 4	8.5	0.07	0.5	—	—	0	0.4	0.6
実施例 5	8.4	0.07	0.5	—	—	0	0.4	0.6
実施例 6	8.6	0.06	0.4	0.22	0.8	0	0.4	0.5
実施例 7	8.6	0.06	0.4	0.13	0.7	0	0.4	0.5
比較例 1	8.7	0.6	1.5	6.5	1.1	9.7	4.5	8.0
比較例 2	8.7	0.25	1.3	5.0	1.0	4.6	2.5	7.5

表 2

	水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> day)	酸素透過率 (cc/m <sup>2</sup> day)	も み テ ス ト 後	
			水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> day)	酸素透過率 (cc/m <sup>2</sup> day)
実施例 1	0.15	0.7	0.25	0.9
実施例 2	0.07	0.5	0.15	0.8
比較例 3	0.15	0.9	2.5	5.5

特許出願人 東 レ 株 式 会 社